

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-253869

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

C23C 18/20

C08J 7/00

(21)Application number : 07-054306

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 14.03.1995

(72)Inventor : KITAMURA KAZUYA
OKUDA TORU
ASAI SHIGEMI

(54) METHOD FOR ELECTROLESS-PLATING RESIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a plating layer excellent in adhesion without deteriorating the dimensional accuracy of a resin substrate at the time of electroless-plating the surface of the member of nonconductive resin with a metal by previously irradiating the member surface with UV.

CONSTITUTION: When the surface of a formed article of thermoplastic or thermosetting resin is electroless-plated with a metal, the formed body is clipped in an aq. soln. contg. tin chloride and sensitized by the adsorbed Sn^{2+} , the body is brought into contact with an aq. soln. contg. PdCl_2 and activated, and then the body is irradiated with a UV having $\leq 310\text{nm}$ dominant wavelength at the dosage of $\leq 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ and successively dipped in an electroless Ni plating soln. to form an Ni plating layer on the surface. In this process, the surface of the resin formed body is treated with org. solvent and an acidic or alkaline soln. before or after the UV irradiation to form an Ni plating layer having high adhesive strength and excellent in appearance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-253869

(43)公開日 平成8年(1996)10月1日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/20			C 2 3 C 18/20	A
C 0 8 J 7/00	3 0 4		C 0 8 J 7/00	3 0 4

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-54306

(22)出願日 平成7年(1995)3月14日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 北村 和也

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 奥田 徹

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

(72)発明者 浅井 重美

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ
ャープ株式会社内

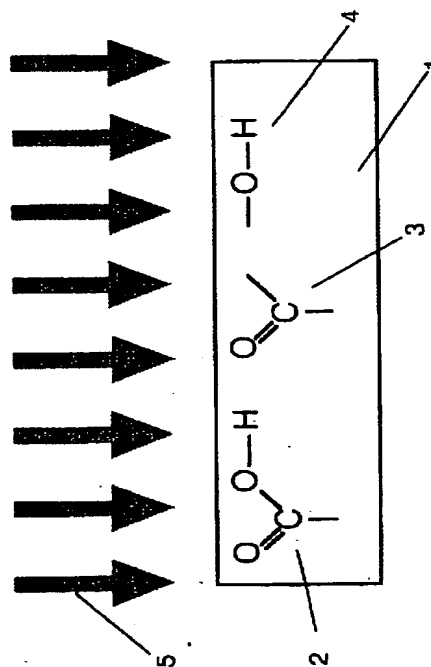
(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 樹脂の無電解メッキ方法

(57)【要約】

【目的】 クロム酸のような有害な薬品は使わず、メッキの表面性及び樹脂成形品の寸法精度等を良好に保ったまま、密着性の良好なメッキ膜を低いコストで製造することができる樹脂の無電解メッキ方法を提供することを目的としている。

【構成】 樹脂材料表面に紫外光を照射量50mJ/cm²以上照射した後、無電解メッキによって金属膜を形成する樹脂の無電解メッキ方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂材料表面に紫外光を少なくとも照射量 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上照射した後、無電解メッキによって金属膜を形成することを特徴とする樹脂の無電解メッキ方法。

【請求項2】 紫外光が、主波長 310 nm 以下の紫外光である請求項1記載の樹脂の無電解メッキ方法。

【請求項3】 紫外光を照射する前後に、さらに酸、アルカリ溶液又は有機溶媒により前記樹脂材料表面を処理する請求項1記載の樹脂の無電解メッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂の無電解メッキ方法に関し、より詳細には樹脂表面の改質方法及びこの方法を用いて無電解メッキを施すことからの樹脂表面の改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】熱可塑性もしくは熱硬化性樹脂の表面を金属化処理することにより、樹脂の安価で軽量の利点と、金属の高導電性、高耐熱性、高摺動性という優れた特性を併せ持った材料が開発されている。特に近年、このような材料を、高密度な電子回路基板や機能性部品、構造的部品へ応用することが強く要求されている。

【0003】樹脂の表面を金属化処理する方法としては、生産性に優れ、低コストの無電解メッキ方法が採用されている。この方法においては、通常、樹脂表面を改質させた後、無電解メッキが行われる。改質方法としては、エッチャントを用いてエッチングする方法、イオン打ち込み、レーザー照射、プラズマ照射、オゾン照射等の化学的及び物理的技術が挙げられる。

【0004】例えば、高耐熱性、高寸法精度等を有する高性能の樹脂であるアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂やガラス等のフィラーを含有するポリフェニレンスルフィド（PPS）のような樹脂は、高濃度のクロム酸（無水クロム酸： CrO_3 ）と硫酸との混合液を用いて樹脂表面を処理することにより樹脂表面にアンカー（投錨）形状を得る表面改質が行われる。また、ナチュラルグレード（混入フィラー無し）のポリカーボネート（PC）等の樹脂を用いる場合には、クロム酸等の溶液により表面処理を行う前に、予め樹脂表面に膨潤層を形成し、この膨潤層の表面改質を行っている。

【0005】このように、上記樹脂は、高耐熱性及び高寸法精度等を有するがゆえに、表面改質にはクロム酸のような特定危険物に指定されている毒性の高いエッチャントを使用する必要があり、その取り扱いに問題があった。また、上記以外の高性能なエンジニアリング・プラスチックを用いた場合には、クロム酸によっても十分な表面改質ができず、メッキ膜の密着性が十分でない場合

もある。一方、樹脂の表面改質を行う前に、この樹脂を射出成形等で精度良く成型しても、その表面改質によって、表面粗さ、寸法精度等が悪くなったり、アンカー効果により、その表面に形成されたメッキ膜の表面粗さが良好ではなくなり、電気特性、機械強度、摩擦・摩耗特性等を減少させるという問題があった。

【0006】また、イオン打ち込みについては、処理装置自身が非常に高価であるという問題のみならず、イオン打ち込みによる改質が樹脂の表面のみにとどまらず、内部にまでおよび、樹脂自体の強度や特性を悪化させることがあり、その制御が非常に困難であるという問題があった。レーザー照射については、イオン打ち込みと同様、処理装置が高価であることに加えて、大面積の処理にはレーザーの口径の関係で多大な時間を要するため、製品コストが大きく上がること等の問題があった。さらに、レーザー照射による表面改質は、いわゆるレーザーアブレーションなる面粗れ効果を狙ったものであり、原理的に樹脂表面を粗面化してアンカー形状を得ることにより、樹脂とその上に形成されるメッキ膜との密着性を高めるというものである。従って、メッキ膜の表面が下地である樹脂の表面粗さを反映して粗れ、メッキ膜における段差の被覆性、摺動性及び形状精度等が要求される高精度な部品においては使用できないという問題があった。

【0007】また、プラズマ照射については、圧力を制御する必要があるためチャンバー内体積を強大なものとするのが困難であり、一度に処理することができない樹脂数が制限され、生産性に乏しいという問題があった。さらに、オゾン照射についても、オゾン又は原子状酸素の強い酸化力により樹脂表面を改質するため、レーザー照射の場合と同様に、その上に形成されたメッキ膜の表面粗さに問題があった。

【0008】本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、クロム酸のような有害な薬品は使わず、メッキの表面粗さを損なうことなく樹脂成形品の寸法精度等を良好に保つとともに、密着性の良好なメッキ膜を低いコストで製造することができる樹脂の無電解メッキ方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、樹脂材料表面に紫外光を少なくとも照射量 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上照射した後、無電解メッキによって金属膜を形成する樹脂の無電解メッキ方法が提供される。本発明における樹脂材料としては、熱可塑性及び熱硬化性の高分子化合物であれば特に限定されるものではないが、特に、耐薬品性の良いエンジニアリング・プラスチックやスーパーエンジニアリング・プラスチックが好ましい。具体的には、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）、メチルメタクリル（PMM

A)、ポリアミド(PA)、ポリアセタール(PO M)、ポリカーボネート(PC)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリフェニレンサルファイド(PPS)、液晶ポリマー(LCP)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリイミド(PI)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、更には熱硬化性のエポキシ樹脂、フェノール樹脂等を、単独又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0010】本発明においては、樹脂材料表面に無電解メッキによる金属膜を形成する前に、樹脂材料表面に、少なくとも照射量 50 mJ/cm^2 以上の紫外光を照射するものである。この際の紫外光の主波長は 310 nm 程度以下、好ましくは 260 nm 程度以下、さらに好ましくは $150\sim 200\text{ nm}$ 程度である。紫外光の光源は、低圧水銀ランプ、エキシマレーザ、バリア放電ランプ、誘電体バリア放電ランプ、マイクロ波無電極放電ランプ、過渡放電ランプ等を用いることができる。例えば、低圧水銀ランプを用いた場合、 184.9 nm 、 253.7 nm の主波長が特に有効である。また、エキシマランプを用いた場合は、具体的には $\text{Ar}_2^*(126\text{ nm})$ 、 $\text{Kr}_2^*(146\text{ nm})$ 、 $\text{F}_2^*(153\text{ nm})$ 、 $\text{ArBr}^*(165\text{ nm})$ 、 $\text{Xe}_2^*(172\text{ nm})$ 、 $\text{ArCl}^*(175\text{ nm})$ 、 $\text{ArF}^*(193\text{ nm})$ 、 $\text{KrBr}^*(207\text{ nm})$ 、 $\text{KrCl}^*(222\text{ nm})$ 、 $\text{KrF}^*(248\text{ nm})$ 、 $\text{XeI}^*(253\text{ nm})$ 、 $\text{Cl}_2^*(259\text{ nm})$ 、 $\text{XeBr}^*(283\text{ nm})$ 、 $\text{Br}_2^*(289\text{ nm})$ 、 $\text{XeCl}^*(308\text{ nm})$ の波長の光が望ましい。特に Xe_2^* と KrCl^* は安定性があり、波長も比較的小さくエネルギーが大きいため表面改質効果が大きく好ましい。紫外光の照射時間は、用いる樹脂材料、紫外光の強さ(照射量)により異なるが、(紫外光の強さが $5\sim 20\text{ mW/cm}^2$ 程度の場合、) $10\text{ 秒}\sim 30\text{ 分}$ 程度の範囲で適宜調整することができ、 $20\text{ 秒}\sim 10\text{ 分}$ 程度がより好ましい。なお、この場合の紫外光の照射は、無電解メッキによって金属膜を形成する前に複数回にわたって行ってもよい。

【0011】本発明において無電解メッキにより金属膜を形成する方法としては、樹脂表面に触媒化及び促進化を施した後に、主として金属の塩、錯化剤及び還元剤を含有する酸性浴、中性浴、アルカリ浴(例えば、水酸化アルカリ浴又はアンモニア浴等)等のメッキ浴に浸漬することにより行うことができるが、場合によってはスプレー法等によっても行うことができる。

【0012】触媒化は、非電導体である樹脂材料表面上で無電解メッキ反応を開始させるために必要な還元剤のアノード酸化触媒(例えば、PdあるいはAu、Ag、Pt等)を樹脂材料表面に析出させるための工程である。具体的には、塩化スズ(II)溶液に浸漬し、 Sn^{2+}

を吸着させる工程と塩化パラジウム溶液、Ag、Au、Pt等を含有する溶液に浸漬し、Pd、Ag、Au、Pt等の貴金属触媒核を析出させる工程からなる。処理条件は、通常 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 程度、 $30\text{ 秒}\sim 10\text{ 分}$ 間程度であることが好ましい。なお、触媒化は、これらの方法以外にキャタライザーアクセレータ法、アクチベータアクセレータ法等によっても行うことができる。

【0013】促進化は、触媒化工程で樹脂材料表面に析出させた貴金属触媒核を硫酸、塩酸等の溶液により活性化させる工程である。例えば、塩酸を用いた場合には、 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 10\text{ 分}$ 間程度浸漬することにより行うことが好ましい。メッキ浴に含有される金属の塩は、無電解メッキにより金属膜を形成しようとする金属の塩であり、具体的には、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、次亜リン酸ニッケル、硫酸コバルト、塩化コバルト、硫酸銅、シアン化金カリウム等を挙げることができる。また、還元剤としては、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジン、ホウ水素化ナトリウム、ホルムアルデヒド等をあげることができる。例えば、浸漬法で無電解メッキを行う場合の条件等は、用いる溶液等により適宜調節することができるが、 $30\sim 80^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲、 $3\sim 30\text{ 分}$ 間程度、 $\text{pH}8\sim 10$ 程度が好ましい。その際に形成する金属膜の膜厚は、用いる溶液等により異なるが、 $0.1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましい。

【0014】本発明の方法においては、紫外光を照射する前後に、さらに毒性の強いクロム酸を含有しない酸、アルカリ溶液又は有機溶媒により樹脂材料表面を処理してもよい。具体的には、紫外光照射の前に有機溶媒で樹脂表面を処理するか、紫外光照射の後に有機溶媒、酸又はアルカリ溶液により複数回樹脂表面を処理するか、紫外光照射の前に有機溶媒で、紫外光照射の後に酸又はアルカリ溶液で樹脂表面を処理する方法があり、なかでも、紫外線照射の前後に、有機溶媒及び酸又はアルカリ溶液でそれぞれ樹脂表面を処理する方法が好ましい。この際の有機溶媒としては、樹脂材料表面の脱脂を目的とする場合には、メタノール、エタノール、ピロバノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン等の有機溶媒が好ましく、ブレイッチングを目的とする場合には、 $20\sim 60^\circ\text{C}$ 、 $30\sim 95\%$ のキシレン、ジオキサン、トルエン、テトラリン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン等が好ましい。また、酸又はアルカリ溶液としては、毒性の強いクロム酸を含有しない酸又はアルカリ溶液であり、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、フッ酸、リン酸、その他のクロム酸以外の酸類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、その他の水酸化物、炭酸ナトリウム、リン酸ナロウム、各種界面活性剤等を少なくとも1種以上で用いることが好ましい。その際の酸又はアルカリの濃度及び温度等は、用いる酸又はアルカリにより適宜調節できるが、例えば、硫酸を用いる場合には $50\sim 80^\circ\text{C}$ 、 30

～60%、1～30分間程度浸漬して行うことが好ましい。また、このように、酸又はアルカリ溶液により処理した場合には、適宜その溶液を中和する工程を付加してもよい。

【0015】

【作用】本発明によれば、樹脂材料表面に紫外光を照射量 $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上照射することにより、樹脂表面が活性化されることとなり、活性化された樹脂表面の極性基が、直接メッキ材料である活性な金属粒子と化学的な結合を生じ、樹脂表面上に無電解メッキによって形成される金属膜との密着性が強固なものとなる。

【0016】すなわち、図1に示したように、無電解メッキ工程の前に、上記波長の紫外光5を、樹脂材料である熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂1に照射することによって、樹脂表面にカルボキシル基(COOH)2、カルボニル基(CO基)3、OH基4等の極性基が導入されることとなり、その表面エネルギーが増大する。それにより、図2及び図3に示したように、メッキ材料である活性な金属粒子7と化学的な結合力8あるいは電気的な親和力9で強固に結合することとなり、従来のような強いアンカー効果がなくても十分な密着力を生じることとなる。従って、樹脂材料の表面改質が十分行われなくても、密着強度が大きな金属メッキ膜が形成されることとなり、しかも、その金属メッキ膜の表面性は良好に保たれる。

【0017】また、紫外光を照射する前後に、さらに1回以上酸、アルカリ溶液又は有機溶媒により樹脂材料表面を処理する場合には、酸又はアルカリ等の薬品に対して安定であった樹脂表面が活性化され、エッチング性が向上し、比較的エッチング力の弱い酸やアルカリによっても表面改質が可能となり、クロム酸等の毒性の強い酸を使用せずにメッキ性の良好な表面が得られることとなる。

【0018】なお、従来より硫酸又は塩酸等の溶液によりエッチングすることができるような樹脂材料を用いる場合には、そのような溶液でエッチングせずに、本願発明による紫外光照射を行うことのみによって、樹脂材料表面が活性化されるため、樹脂材料表面の粗さを損なうことなく、密着強度の大きな金属メッキ膜が得られることとなる。さらに、本願発明のような紫外光により分解又は変性するような樹脂材料を用いた場合でも、樹脂材料中の分子間又は原子間の結合が、非常に低いエネルギーでされ、上記のように、樹脂表面にカルボキシル基(COOH)、カルボニル基(CO基)、OH基等の極性基が導入されることとなるため、樹脂材料表面の粗さを損なうことなく、密着強度の大きな金属メッキ膜が得られることとなる。

【0019】

【実施例】以下に本発明の樹脂の無電解メッキ方法の実施例を図面に基づき説明する。

実施例1

基板として、 $50\text{ mm} \times 90\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ の板状のポリカーボネート/ABSアロイ樹脂(例えば、帝人化成製“マルチロン”MK-1000A)を用いた。この樹脂基板に、低圧水銀ランプを用いて、主波長が 184.9 nm の紫外光をそれぞれ1分間、3分間照射した。この際のランプの放射照度は、 $10\text{ mW}/\text{cm}^2$ であった。なお、比較例として紫外線を照射しない樹脂基板を用意した。これら樹脂基板をそれぞれ 70°C ～ 40% の硫酸で10分間処理し、エッチングした。

【0020】その後、基板表面に4分間、 35°C の触媒液で触媒付与し、続いて $30\sim 50^\circ\text{C}$ の硫酸 $50\sim 150\text{ g}/\text{リットル}$ 又は濃塩酸 $80\sim 150\text{ ml}/\text{リットル}$ 中で3～6分間促進化を行った。この際の触媒液は、パラジウム $0.1\sim 0.4\text{ g}/\text{リットル}$ 、塩化第一錫 $5\sim 30\text{ g}/\text{リットル}$ 、濃塩酸 $100\sim 300\text{ ml}/\text{リットル}$ の混合液を用いた。

【0021】次いで、基板表面に無電解ニッケルメッキを行った。この際のメッキ方法は、硫酸ニッケル(金属塩) $30\text{ g}/\text{リットル}$ 、次亜リン酸ソーダ(還元剤) $20\text{ g}/\text{リットル}$ 、クエン酸アンモン(錯化剤) $50\text{ g}/\text{リットル}$ 、pH調節剤、pH緩衝剤(pH変動を抑制)、安定剤(メッキ液の分解防止)、改良剤(素地とメッキ液の濡れをよくする)からなるメッキ浴を用い、5～10分間処理した。この際のメッキ液のpHは8～9.5、温度 $30\sim 40^\circ\text{C}$ であった。

【0022】その結果、膜厚約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の密着性の良好なメッキ膜が得られた。ピーリングテストにおいて紫外線照射を行わなかったサンプルは剥離したのに対して、紫外線を1分間照射したサンプルは全く剥離しなかった。密着強度は、紫外線1分間照射が最も強く、次いで3分間、最も弱いのが未処理のものであった。

【0023】実施例2

実施例1と同様の基板を用いた。この樹脂基板に、エキシマランプを用いて、主波長が 172 nm の紫外光を1分間照射した。なお、比較例として紫外線を照射しない樹脂基板を用意した。これら樹脂基板をそれぞれ 70°C ～ 50% の硫酸で10分間処理した。この際の表面粗さを測定したところ R_{a} 、 $0.13\text{ }\mu\text{m}$ であった。その後、基板表面に 35°C の触媒液で4分間触媒付与し、続いて 35°C ～ 3% の塩酸で4分間促進化を行った。次いで、基板を無電解ニッケルメッキ液中に浸漬し、基板表面に約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の無電解ニッケルメッキ膜を形成した。その結果、密着性及び表面粗さの良好なメッキ膜が得られた。特に、粘着テープによる剥離テストにおいて、紫外光を照射しなかったサンプルは剥離したのに対して、紫外線1分間照射したものは剥離しなかった。この際の紫外線を照射したメッキ膜の表面粗さを測定したところ、その表面粗さは R_{a} 、 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ と良好であった。

【0024】実施例3

実施例1と同様の基板を用いた。この樹脂基板に、エキシマランプを用いて、主波長が172nmの紫外光を1分間照射した。これら樹脂基板に35℃の触媒液で4分間触媒付与し、続いて35℃-3%の塩酸で4分間促進化を行った。次いで、基板を無電解ニッケルメッキ液中に浸漬し、基板表面に約0.5μmの無電解ニッケルメッキ膜を形成した。その結果、密着性及び表面粗さの良好なメッキ膜が得られた。この際の紫外線を照射したメッキ膜の表面粗さを測定したところ、その表面粗さはR_{max} 0.15μmと良好であった。

【0025】実施例4

基板として、50mm×90mm×3mmの板状のポリカーボネート（例えば、帝人化成製“バンライトL-1250”）を用いた。この樹脂基板に、低圧水銀ランプで主波長が184.9nmの紫外光を1分間照射した。なお、比較例として紫外線を照射しない樹脂基板を用意した。これら樹脂基板をそれぞれ40℃-85%のジメチルホルムアミドで10分間、ブレイチングし、続いて70℃-40%の硫酸でエッチングした。その後、基板表面に4分間、35℃の触媒液で触媒付与し、続いて35℃-3%の塩酸で促進化を行った。次いで、基板表面に無電解ニッケルメッキを行った。その結果、膜厚約0.5μmの密着性の良好なメッキ膜が得られた。メッキ後の外観は、未処理サンプルは表面積の80%が密着不良による膨れ又は剥離等が生じたのに比べて、1分間照射サンプルは膨れ又は剥離は10%以下であった。

【0026】実施例5

実施例3と同様の基板（R_{max} 0.18μm）を用いた。この樹脂基板を40℃-85%のジメチルホルムアミドで10分間ブレイチングし、エキシマランプで主波長が172nmの紫外光を1分間照射した。なお、比較例として紫外線を照射しない樹脂基板を用意した。これら樹脂基板をそれぞれ70℃-50%の硫酸で10分間処理した。その後、基板表面に35℃の触媒液で4分間触媒付与し、続いて35℃-3%の塩酸で4分間促進化を行った。その際のメッキ膜の表面粗さは、R_{max} 0.15μmであった。次いで、基板表面に無電解ニッケルメッキを行った。その結果、膜厚約0.5μmの密着性の良好なメッキ膜が得られた。メッキ後の外観は、未処理サンプルは表面積の80%が密着不良による膨れ又は剥離等が生じたのに比べて、1分間照射サンプルは膨れ又は剥離はなく、粘着テープによる剥離テストにおいても剥離しなかった。本実施例による基板上のメッキ膜の表面粗さは、R_{max} 0.15μmであり、基板形成後の0.18μm、紫外線照射酸処理後の0.15μmとほとんど変化がなく、メッキ前処理においては面粗化がほとんど進行していないといえる。また、従来のクロム酸を用いて面粗化し、メッキ膜を形成したサンプル（紫外線照射はなし）のR_{max} 0.3μmに比較して

約1/2と非常に良好であった。

【0027】実施例6

実施例3と同様の基板（R_{max} 0.18μm）を用いた。この樹脂基板に、低圧水銀ランプで主波長が184.9nmの紫外光を1分間照射した。なお、比較例として紫外線を照射しない樹脂基板を用意した。これら樹脂基板をそれぞれ40℃-85%のジメチルホルムアミドで10分間、ブレイチングし、続いて70℃-50%の硫酸でエッチングした。その後、基板表面に4分間、35℃の触媒液で触媒付与し、続いて35℃-3%の塩酸で促進化を行った。次いで、基板表面に無電解ニッケルメッキを行った。その結果、膜厚約0.5μmの密着性の良好なメッキ膜が得られた。メッキ後の外観は、未処理サンプルは表面積の80%が密着不良による膨れ又は剥離等が生じたのに比べて、1分間照射サンプルは膨れ又は剥離はほとんどなく、粘着テープによる剥離テストにおいても剥離しなかった。

【0028】実施例7

基板として、外径25mm、高さ15mm、厚さ2.5mmの円筒状のポリカーボネート（例えば、帝人化成製“バンライトL-1250”）を用いた。この樹脂基板に、バリア放電ランプで主波長が172nmのエキシマ光を2分間照射した。この樹脂基板を、40℃-85%のジメチルホルムアミドでブレイチングし、続いて70℃-40%の硫酸でエッチングした。その後、基板表面に35℃の触媒液で触媒付与し、続いて35℃-3%の塩酸で促進化を行った。次いで、再度、同じバリア放電ランプで紫外光を1分間照射し、無電解ニッケルメッキを行った。その結果、良好な密着のメッキ膜が得られた。

【0029】実施例8

基板として、65mm×65mm×3mmの板状の液晶ポリマー（全芳香族ポリエステル：例えば、住友化学工業製“スミカスーパーE6510P”）を用いた。このポリマー基板を、IPAで脱脂し、続いて70℃-20%の水酸化ナトリウムでブレイチングした。さらに、この基板を、40℃-3%の水酸化ナトリウムでアルカリリンスしながら、基板表面に低圧水銀ランプで主波長が253.7nmの紫外光を5分間照射した。その後、コンディショニング、触媒液中で触媒付与し、40℃-5%の硫酸中で促進化した。次いで、無電解ニッケルメッキを行ったところ、密着強度は同等ながらメッキ表面の粗さが良好な膜が得られた。

【0030】実施例9

基板として、50mm×100mm×2mmの板状のポリエーテルイミド（例えば日本ジー・イー・プラス株式会社製ウルテム）を用いた。この基板を、40℃-85%のジメチルホルムアミドでブレイチングした後、バリア放電ランプで主波長が172nmのエキシマ光を1分間照射した。次いで、この基板の表面を70℃-5

0%の硫酸と10%りん酸との混合液でエッチングし、常温の5%塩酸で中和した後、触媒液で表面活性化、40℃-5%の硫酸で促進化を行った。続いて、再度基板表面に主波長172nmのエキシマ光を1分間照射後、無電解メッキを行った。その結果、メッキ膜は密着力良く、膜表面も良好な粗さであった。

【0031】比較例1

実施例4と同様の基板を用いた。この基板を、40℃-85%10分のジメチルホルムアミドでブリエッチングした後、エキシマランプで主波長が222nmの紫外光を1分間照射した。次いで、この基板を、70℃-50%10分の硫酸で処理し、35℃4分の触媒液で触媒付与し、続いて35℃-3%4分の塩酸で促進化を行った。その後、基板表面に無電解ニッケルメッキを行ったが、全くメッキ膜は析出しなかった。

【0032】比較例2

波長308nmの紫外光を照射した以外は比較例1と同様に基板表面に無電解ニッケルメッキを行ったが、全くメッキ膜は析出しなかった。

【0033】比較例3

波長172nmの紫外光を照射した以外は比較例1と同様に基板表面に無電解ニッケルメッキを行ったが、全くメッキ膜は析出しなかった。

【0034】比較例4

実施例4と同様の基板を用いた。この基板を、40℃-85%10分のジメチルホルムアミドでブリエッチングした後、70℃-50%10分の硫酸で処理し、35℃4分の触媒液で触媒付与、続いて35℃-3%4分の塩酸で促進化を行った後、エキシマランプで主波長が172nmの紫外光を1分間照射し、無電解ニッケルメッキを行ったが、全くメッキ膜は析出しなかった。

【0035】以上述べたように、上記実施例1~10においては、いずれも良好なメッキ膜の密着性が得られた。特に実施例1~8で用いたエンジニアリング・プラスチックについては、毒性の大きいクロム酸又は強いアルカリを使わなければ良好な面粗化は得られないといわれていたが、いずれの場合も、それらクロム酸又は強アル

カリを用いなくても、メッキ膜は良好な密着性をしめし、ピーリングテストも良好であった。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂材料表面に紫外線を少なくとも照射量50mJ/cm²以上照射することにより、樹脂表面を活性化することができ、活性化された樹脂表面の極性基が、直接メッキ材料である活性な金属粒子と化学的な結合を生じ、樹脂表面上に無電解メッキによって形成される金属膜との密着性を強固なものとするができる。従って、樹脂材料の表面改質が十分行われなくても、密着強度が大きな金属メッキ膜を形成することができ、しかも、その金属メッキ膜の表面性を良好に保つことが可能となる。

【0037】また、紫外光を照射する前後に、さらに1回以上酸、アルカリ溶液又は有機溶媒により樹脂材料表面を処理する場合には、酸又はアルカリ等の薬品に対して安定であった樹脂表面が活性化され、エッチング性を向上することができ、比較的エッチング力の弱い酸やアルカリによっても表面改質が可能となり、クロム酸等の毒性の強い酸を使用せずにメッキ性の良好な表面を得ることが可能となる。

【0038】従って、安価で量産性に優れ、環境を害さない方法で、耐薬品性に優れたいわゆるエンジニアリング・プラスチックのような高性能な樹脂に対して、密着力が大きく、かつ表面性の良好な無電解メッキ膜を製造することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の樹脂の無電解メッキ方法の原理を説明するための概念図である。

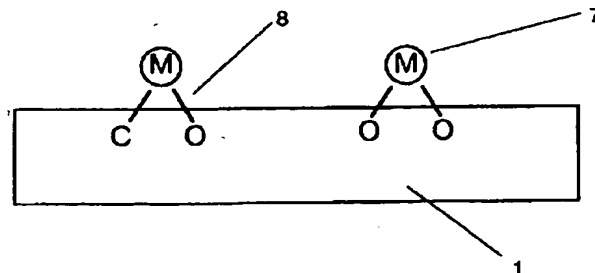
【図2】本発明の樹脂の無電解メッキ方法の原理を説明するための概念図である。

【図3】本発明の樹脂の無電解メッキ方法の原理を説明するための概念図である。

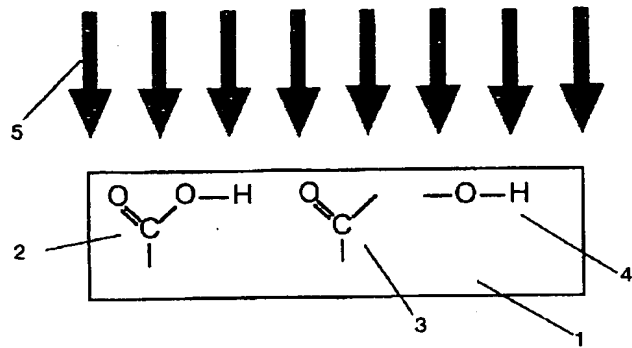
【符号の説明】

- 1 樹脂材料
- 5 紫外光
- 7 メッキ金属粒子

【図2】



【図1】



【図3】

